

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-319313

(43)Date of publication of application : 03.12.1996

(51)Int.Cl.

C08F 10/02

(21)Application number : 07-127933

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 26.05.1995

(72)Inventor : TATSUMI FUMIO  
KANZAWA MITSUGI  
MACHIDA SHUJI

## (54) ETHYLENE-BASED POLYMER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an ethylenic polymer having high melt flowability, excellent molding stability and mechanical properties.

CONSTITUTION: This ethylene-based polymer is an ethylene homopolymer or copolymer and has (a) 3,000-1,000,000 weight-average molecular weight(Mw) measured by GPC method, (b) 850-970kg/m2. density, (c) 31-84kJ/mol activation energy ( $E_a$ ) of melt flow and (d) the relation between the ratio Mw/Mn of the weight-average molecular weight(Mw) and the number-average molecular weight (Mn) measured by GPC method and the die swell ratio (DR) satisfying the formula  $DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.20$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3393631

[Date of registration] 31.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 22.12.2004

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

## [Claim(s)]

[Claim 1] In the homopolymer of ethylene or ethylene, and the copolymer at least with a kind of the monomer which has other ethylene nature unsaturated bonds (\*\*) — the weight average molecular weight (Mw) of the polyethylene conversion measured by the gel-permeation-chromatography method (the GPC method) is in the range of 3,000-1,000,000 — (\*\*) — a resin consistency (d) — 850 - 970 kg/m<sup>3</sup> it is in the range — It is in the range whose activation energy (deltaEa) of a melting flow is 31 to 84 kJ/a mol, (Ha) and (\*\*) — the ratio of the weight average molecular weight (Mw) of polyethylene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by the GPC method — Mw/Mn and die swell ratio (DR) Ethylene system polymer with which relation is characterized by filling formula  $DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.20$ .

[Claim 2] The ethylene system polymer according to claim 1 with which the relation between \*\*\* impact strength (Eimp [kJ/m<sup>2</sup>]) and a die swell ratio (DR) fills formula  $\log E_{imp} \geq -1.2 \times DR + 5.0$ .

[Claim 3] The ethylene system polymer according to claim 1 with which the monomer which has an ethylene nature unsaturated bond was chosen from the alpha olefins of carbon numbers 3-20, styrene, annular olefins, and diolefins and which is a kind at least.

[Claim 4] the ratio of the weight average molecular weight (Mw) of polyethylene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by the gel-permeation-chromatography method (the GPC method) — the ethylene system polymer according to claim 1 which has Mw/Mn in the range of 1.5-4.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] It relates to the homopolymer or copolymer of ethylene which has good machine physical properties (\*\*\*\* impact strength etc.) while the melting fluidity of this invention is high and it is excellent in shaping stability (die swell ratio) in more detail about an ethylene system polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, ethylene system polymers, such as polyethylene and an ethylene- $\alpha$  olefin copolymer, are broadly used in many fields as general-purpose resin. However, this ethylene system polymer has the trouble as shown in (1) - (3) below. (1) -- a line -- low density polyethylene (L-LDPE) and high density polyethylene (HDPE) have the small activation energy ( $\Delta E_a$ ) of a melting flow, since the resin fluidity is low as compared with low density polyethylene (LDPE), they are inferior to a moldability, and the moldability of a high molecular weight object is notably inferior in them especially. [ namely, ] Moreover, similarly, the die swell ratio in a melting condition is small, and inferior to shaping stability as compared with LDPE. (2) Although LDPE shows a good fabrication property, machine physical properties are inferior as compared with L-LDPE or HDPE. (3) It is becoming clear that a homogeneous system metallocene system catalyst is developed, this thing is excellent in copolymeric [ between olefins ], and the molecular weight distribution of the polymer obtained shows very high catalytic activity narrowly in recent years as compared with the conventional vanadium system catalyst. However, since that molecular weight distribution of the polymer obtained with this metallocene system catalyst by one side is narrow, a fabrication property has many problems and it does not escape a limit in the cases, such as blow molding, inflation molding, and cast shaping.

[0003] In order to solve such a problem, the olefin system polymer which introduced long-chain branching is indicated variously. (1) The olefin system copolymer which has long-chain branching using  $\alpha$ ,  $\omega$ -diene, a ring type, and methylene system diene (JP,47-34981,A), (2) In case copolymerization of nonconjugated diene and the olefin is carried out, a polymerization is performed in two steps. The manufacture approach of a copolymer with more nonconjugated diene contents of the amount soma of giant molecules than that of a low-molecular-weight soma (JP,59-56412,A), (3) The ethylene /  $\alpha$  olefin / 1, 5-hexadiene copolymer (Patent Publication Heisei No. 501555 [ one to ] official report) using a metallocene / aluminoxane system catalyst, (4) by making the nickel compound of zerovalency or bivalence, and a specific amino screw (imino) compound into a catalyst, and copolymerizing  $\alpha$  and  $\omega$ -diene with ethylene Polyethylene (JP,3-277610,A) including the both sides of the short-chain branch obtained by carrying out the polymerization only of the ethylene and long-chain branching etc. is indicated using the approach (JP,2-261809,A) of introducing long-chain branching, and the same catalyst component as (5) above (4). However, in the copolymer of the above (1), crosslinking reaction is concurred with, gel occurs at the time of film shaping, and a melting property falls conversely, copolymerization reactivity is also low the top where a control range is extremely narrow, and there are problems, such as a physical-properties fall based on generation of a low-molecular-weight object, at the same time a diene component participates in formation of long-chain branching. In the manufacture approach of the copolymer of (2), in order to introduce long-chain branching into the amount component of macromolecules, increase of the molecular weight by bridge formation is remarkable, there is a possibility of concurring with insoluble-and-infusible-izing and gelation, copolymerization reactivity is also low the top where a control range is narrow, and there are problems, such as a physical-properties fall based on generation of a low-molecular-weight object. Moreover, in the copolymer of (3), a molecular weight distribution is narrow and there is a fault, like the effective monomer concentration for forming the branch point by advance of the ring closure of 1 and 5-hexadiene a disadvantageous top to blow molding, film shaping, etc. is low. Furthermore, the approach of introducing long-chain branching of (4) has problems, like generating of gel and the control range of physical properties are narrow. Moreover, the polyethylene of (5) is a polymer which does not include ethyl branching and butyl branching at all, and it has the trouble of machine physical properties tending to fall in order to perform control of physical properties, for example, control of a consistency, by methyl branching.

[0004] Moreover, after manufacturing a high molecular-weight object ( $[\eta] = 10-20$  deciliter/g) by the manufacture approach of the ethylene system polymer which gave the working characteristic by the copolymerization approach, for example, precuring, the method of manufacturing ethylene /  $\alpha$  olefin copolymer by this polymerization is indicated (JP,4-55410,A etc.). However, in this approach, the melting property of the copolymer obtained is changed, and although the effectiveness of making melting tension increasing is shown, there is a fault of being easy to generate film gel. Furthermore, the ethylene system polymer using a metallocene system catalyst and its

manufacture approach, for example, the ethylene system copolymer (JP,3-163088,A —) obtained by the approach and it which manufacture an ethylene system polymer using (1) restricted geometry mold catalyst Used WO 93/No. 08221 official report and (2) porosity inorganic oxide (aluminium compound) as support. According to the manufacture approach (JP,4-100808,A) of the polyolefine by the support metallocene catalyst, and the hafnium system catalyst of (3) specification The molecular weight distribution guided from ethylene and an alpha olefin is narrow, and the ethylene / alpha olefin copolymer (JP,2-276807,A) which raised the melt flow rate are indicated. However, in the technique of the above (1), molecular weight distribution and the presentation distribution of the ethylene system copolymer obtained are narrow, and it cannot control these both according to an individual. Furthermore, although this ethylene system copolymer has the publication of the purport which long-chain branching exists and is excellent in a working characteristic, i.e., a melt flow rate, it is still inadequate and there are not other important working characteristics and concrete description especially concerning shaping stability (a swell ratio, melting tension, etc.), either. Moreover, in the manufacture approach of the above (2), although the copolymer of the ethylene and the alpha olefin which are obtained has a large die swell ratio, if the relation of the die swell ratio to the melting point of the ethylene / butene-1 copolymer indicated here is found, it is distinct that a die swell ratio falls with the rise of the melting point. Therefore, the copolymer which controlled the die swell ratio related to the neck in which poses a problem at the time of a film or sheet forming by the large field of the melting point range cannot be offered. On the other hand, what is indicated by (3) is a copolymer which includes an alpha olefin unit as an indispensable unit, and is 3 the resin consistency of 0.92g/cm further. The copolymer which exceeds is not contained. Moreover, like (1), molecular weight distribution and presentation distribution are narrow, and cannot control these both according to an individual.

[0005]

[The technical problem which invention makes solution \*\*\*\*\*] It aims at offering the ethylene system polymer which has good machine physical properties (\*\*\*\* impact strength etc.) while the melting fluidity of this invention is high and it is excellent in shaping stability (die swell ratio) under such a situation.

[0006]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly that this invention persons should develop the ethylene system polymer which has the aforementioned description, it is the copolymer with a kind of the monomer which has the homopolymer of ethylene or ethylene, and other ethylene nature unsaturated bonds at least, and that has the activation energy of molecular weight, a consistency, and a melting flow in the specific range, and molecular weight distribution and a die swell ratio have a specific relation found out that the purpose might be suited. This invention is completed based on this knowledge. Namely, this invention is set at least to the copolymer with a kind of the monomer which has an ethylene homopolymer or ethylene, and other ethylene nature unsaturated bonds. (\*\*) — the weight average molecular weight (Mw) of the polyethylene conversion measured with the gel PAMIESHON chromatography method (the GPC method) is in the range of 3,000-1,000,000 — (\*\*) — a resin consistency (d) — 850 - 970 kg/m<sup>3</sup> it is in the range — It is in the range whose activation energy ( $\Delta E_a$ ) of a melting flow is 31 to 84 kJ/a mol, (Ha) and (\*\*) — the ratio of the weight average molecular weight (Mw) of polyethylene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by the GPC method — with Mw/Mn Die swell (DR) The ethylene system polymer with which relation is characterized by filling formula  $DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.20$  is offered. The ethylene system polymer of this invention is a copolymer with a kind of the monomer which has the homopolymer of ethylene or ethylene, and other ethylene nature unsaturated bonds at least. In a copolymer, the alpha olefins, the styrene, annular olefins, and diolefins of carbon numbers 3-20 are preferably mentioned as a monomer which has the ethylene nature unsaturated bond used as a comonomer.

[0007] As an alpha olefin of the above-mentioned carbon numbers 3-20, propylene; 1-butene-; 1-pentene; 4-methyl-1-pentene; 1-hexene; 1-octene; 1-decene, 1-DOTESEN; 1-tetrapod decene; 1-hexa decene; 1-octadecene; 1-ray KOSEN, etc. are mentioned, for example. As styrene, styrene and alpha methyl styrene are begun, for example. p-methyl styrene; o-methyl styrene; m-methyl styrene; 2 and 4-dimethyl styrene; 2 and 6-dimethyl styrene; 3 and 5-dimethyl styrene; Alkyl styrene, such as p-tert-butyl styrene, p-chloro styrene; o-chloro styrene; m-chloro styrene; p-bromostyrene; o-bromostyrene; m - Bromostyrene; p-fluoro styrene; o-fluoro styrene; m-fluoro styrene; halogenation styrene, such as o-methyl-p-fluoro styrene, 4 - Vinyl phenyls, such as a vinyl biphenyl; 3-vinyl biphenyl; 2-vinyl biphenyl, 1 -(4-vinyl phenyl)- Naphthalene; 2- (4-vinyl phenyl)-naphthalene; 1- (3-vinyl phenyl)-naphthalene; — 2-(3-vinyl phenyl)-naphthalene; — 1-(2-vinyl phenyl)-naphthalene; — vinyl phenyl naphthalene, such as 2-(2-vinyl phenyl)-naphthalene, is mentioned. moreover — as annular olefins — the thing of carbon numbers 3-20 — desirable — concrete — cyclopentene; cyclohexene; norbornene; 1-methyl norbornene; 5-methyl norbornene; 7-methyl norbornene; 5 and 6-dimethyl norbornene; — 5, 5, 6-trimethyl norbornene; 5-ethyl norbornene; 5-propyl norbornene; 5-phenyl norbornene; 5-benzyl norbornene, etc. are mentioned.

[0008] The polyfunctional monomer chosen from the compound formed as diolefins on the other hand from at least two congener or the residue of a different kind chosen from alpha olefin residue, styrene residue, and annular olefin residue and the annular diene compound is used preferably. As such a polyfunctional monomer, a straight chain or the non-ring type diene compound of branching, a monocycle alicyclic diene compound, a polycyclic alicyclic diene compound, cyclo alkenyl permutation alkenes, the diene compound that has an aromatic series ring, the diene compound which has alpha olefin residue and styrene residue in a monad are mentioned, for example. As this straight chain or a non-ring type diene compound of branching For example, 1, 4-pentadiene, 1, 4-hexadiene, 1, 5-hexadiene, 1, 6-OKUTA diene, 1, 7-OKUTA diene, 1, 9-deca diene, 1 and 11-dodeca diene, the 2-methyl -1, 4-pentadiene, the 2-methyl -1, 5-hexadiene, 3-ethyl -1, 7-OKUTA diene, etc. are mentioned. As a monocycle alicyclic

diene compound For example, 1, 3-cyclopentadiene, 1, 4-cyclohexadiene, 1, 5-cyclo-octadiene, 1, 5-cyclo dodeca diene, 1, 2-divinyl cyclohexane, 1, and 3-divinyl cyclohexane etc. is mentioned. As a polycyclic alicyclic diene compound, for example Moreover, a dicyclopentadiene, Norbornadiene, a tetrahydro indene, a methyl tetrahydro indene, Bicyclo -(2, 2, 1)- Hepta-- 2, 5-diene, the 5-methyl-2, 5-norbornadiene, Furthermore, it is norbornene of the alkenyl, alkylidene, the cyclo alkenyl, and cyclo alkylidene. For example, 5-methyl-2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-isopropylidene-2-norbornene, 5-vinyl norbornene, 5-butenyl norbornene, 5-(4-cyclo pentenyl)-2-norbornene, 5-cyclohexylidene-2-norbornene, etc. are mentioned.

[0009] Furthermore, as cyclo alkenyl permutation alkenes, an allyl compound cyclohexene, vinyl cyclooctane, allyl compound cyclodecene, vinyl cyclo dodecen, etc. are mentioned, for example, and p-divinylbenzene, m-divinylbenzene, o-divinylbenzene, G (p-vinyl phenyl) methane, 1, 3-screw (p-vinyl phenyl) propane, 1, and 5-screw (p-biphenyl) pentane etc. is mentioned as a diene compound which has an aromatic series ring, for example. On the other hand as a diene compound which has styrene residue as alpha olefin residue in a monad For example, p-(2-propenyl) styrene, m-(2-propenyl) styrene, p-(3-butenyl) styrene, m-(3-butenyl) styrene, o-(3-butenyl) styrene, p-(4-pentenyl) styrene, m-(4-pentenyl) styrene, o-(4-pentenyl) styrene, p-(7-OKUTENIRU) styrene, p-(1-methyl-3-butenyl) styrene, p-(2-methyl-3-butenyl) styrene, m-(2-methyl-3-butenyl) styrene, o-(2-methyl-3-butenyl) styrene, p-(3-methyl-3-butenyl) styrene, p-(2-ethyl-4-pentenyl) styrene, p -(3-butenyl)- Alpha methyl styrene, m -(3-butenyl)- Alpha methyl styrene, o -(3-butenyl)- Alpha methyl styrene, a 4-vinyl-4'-(3-butenyl) biphenyl, A 4-vinyl-3 '- (3-butenyl) biphenyl and 4-vinyl -4'-(4-pentenyl) biphenyl, a 4-vinyl-2 '- (4-pentenyl) biphenyl and 4-vinyl -4'-(2-methyl-3-butenyl) biphenyl, etc. are mentioned.

[0010] One sort of these comonomers may be used and they may be used combining two or more sorts. the case where the content of the above-mentioned comonomer unit has the desirable 0.01-45-mol range of %, and a diolefin unit is contained in an ethylene system copolymer -- the content of this diolefin unit -- usually -- less than [ 1 mol % ] -- desirable -- less than [ 0.8 mol % ] -- more -- desirable -- less than [ 0.6 mol % ] -- it is less than [ 0.4 mol % ] especially preferably. If the content of this diolefin unit exceeds one-mol %, the problem of gelation by bridge formation may arise. It is required that the ethylene system polymer of this invention should have the description shown below. first, (\*\*) -- it is required for the weight average molecular weight (Mw) of the polyethylene conversion measured by the gel-permeation-chromatography method (the GPC method) to be in the range of 3,000-1,000,000. If less than 3,000 are [ this Mw ] insufficient as for the manifestation of dynamic physical properties and 1,000,000 is exceeded, fabrication nature will fall. 5,000-800,000, and the more desirable range of the desirable range of the field of dynamic physical properties and fabrication nature to Mw are 7,000-700,000.

moreover, (\*\*) -- a resin consistency (d) -- 850 - 970 kg/m<sup>3</sup> It is required to be in the range. This resin consistency (d) is controllable in the above-mentioned range to arbitration by fluctuating the content of a comonomer unit. In addition, this consistency is JIS about that which created and quenched the press sheet in the temperature of 190 degrees C. It is the value measured with 23-degree C density gradient tubing based on K-6760.

[0011] Next, it is required for the activation energy (deltaEa) of a melting (Ha) flow to be in the range of 31 to 84 kJ/a mol (7.5-20kcal/(mol)). Melting fluidity with this deltaEa sufficient by 31kJ(s)/under the mol is not acquired. From the field of a melting fluidity, the activation energy (deltaEa) of a desirable melting flow is the range of 33 to 79 kJ/a mol (8.0-19kcal/(mol)), and the range of 36 to 75 kJ/a mol (8.5-18kcal/(mol)) is especially suitable for it. in addition -- this -- melting -- a flow -- activation energy (deltaEa) -- temperature -- 150 -- degree C -- 170 -- degree C -- 190 -- degree C -- 210 -- degree C -- 230 -- degree C -- it can set -- dynamic viscoelasticity -- frequency dependent (10<sup>-2</sup> - 10<sup>2</sup> rad/sec) -- measuring -- 170 -- degree C -- reference temperature -- \*\* -- carrying out -- temperature - time amount -- conversion -- a rule -- using -- each -- temperature -- it can set - - G -- ' -- G -- ' -- ' -- a shift -- a factor -- absolute temperature -- the inverse number -- from -- Arrhenius' equation -- having computed -- a value -- it is . furthermore, (\*\*) -- the ratio of the weight average molecular weight (Mw) of polyethylene conversion and number average molecular weight (Mn) which were measured by the GPC method -- it is required for the relation between Mw/Mn and a die swell ratio (DR) to fill formula  $DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.20$ . This DR Swell sufficient by under  $[0.09 \times (Mw/Mn) + 1.20]$  is not obtained, but there is a possibility that problems, such as the neck in, may arise at the time of extrusion molding. It is desirable that Mw/Mn and a die swell ratio (DR) fill the relation of formula  $2.5 \geq DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.26$  from the field of shaping stability, and it is desirable to fill the relation of formula  $2.0 \geq DR \geq 0.09 \times (Mw/Mn) + 1.33$  especially.

[0012] An Oriental energy machine factory KYAPI log rough is used for a die swell ratio (DR) here. From a capillary tube nozzle [diameter (D0) = 1.0mm, die-length (L) = 10.0mm, ratio of length to diameter 0 = 10, fluid inlet angle = 90 degree], a part for extrusion rate/of 2.0mm (shear rate 24.3sec<sup>-1</sup>), It asked for the diameter of the strand extruded and obtained on conditions with a temperature of 190 degrees by measuring by laser light from a capillary tube outlet in the location of 1cm. Moreover, Above Mw and Mn is equipment: Waters ALC/GPC. 150C, a column: TSK HM+GMH 6x2, flow-rate: 1.0ml a part for /, a solvent: 1, 2, 4- It is the value of the polyethylene conversion for which it asked by the GPC method on condition that trichlorobenzene. Furthermore, the ethylene system polymer of this invention has that desirable with which the relation between \*\*\*\* impact strength (Eimp [kJ/m<sup>2</sup>]) and a die swell ratio (DR) fills formula  $\log E_{imp} \geq -1.2 \times DR + 5.0$ .  $\log E_{imp}$  As for machine physical properties, under  $[-1.2 \times DR + 5.0]$  is insufficient, and it is Eimp from the field of machine physical properties. DR Especially the thing with which relation fills formula  $\log E_{imp} \geq -1.2 \times DR + 5.2$  is suitable. In addition, this \*\*\*\* impact strength (Eimp) is ASTM. It is the value which attached and measured the fixture for \*\*\*\* impact strength measurement in the Izod test vessel based on D-1822. moreover, the ratio of the weight average molecular weight (Mw) of polyethylene conversion and number average molecular weight (Mn) which measured the ethylene system polymer of this invention by the GPC method -

- what has Mw/Mn in the range of 1.5-4 is desirable. This Mw/Mn of molecular weight distribution is too narrow at less than 1.5, a problem arises in a fabrication property, and if 4 is exceeded, machine physical properties will become inadequate. From fields, such as a fabrication property and machine physical properties, the more desirable range of Mw/Mn is 1.6-3.5, and especially the range of 1.6-3.3 is suitable for it.

[0013] The ethylene system polymer of this invention can be mixed and used for other thermoplastics. As other thermoplastics, polyolefine system resin, polystyrene system resin, a condensed system macromolecule polymer, an addition polymerization system macromolecule polymer, etc. are mentioned, for example. As an example of this polyolefine system resin, it is high-density-polyethylene; low-density-polyethylene; Polly 3-methylbutene. - It is butene-1; hexene-1; octene as a 1; Polly 4-methyl pentene-1; comonomer component. - The straight chain-like low density polyethylene obtained using the 1;4-methyl pentene-1;3-methylbutene -1 etc., an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer saponification object, an ethylene-acrylic-acid copolymer, an ethylene-acrylic ester copolymer, an ethylene system ionomer, polypropylene, etc. are mentioned. As an example of polystyrene system resin, general-purpose polystyrene, isotactic polystyrene, high impact polystyrene (rubber denaturation), etc. are mentioned. As an example of a condensed system giant-molecule polymer, polyester resin, such as polyamide resin, such as polyacetal resin, polycarbonate resin, nylon 6, and Nylon 66, polyethylene terephthalate, and polybutylene terephthalate, polyphenylene ether resin, polyimide resin, polysulfone resin, polyether sulphone resin, polyphenylene sulfide resin, etc. are mentioned. As an addition polymerization system giant-molecule polymer, thermoplastic elastomer etc. is specifically mentioned to the polymer obtained, for example from the polar vinyl monomer, the polymer obtained from the diene system monomer, a polymethylmethacrylate, polyacrylonitrile, and acrylonitrile-butadiene copolymer, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer and the diene system polymer that carried out hydrogenation of the diene chain, and a pan. When mixing the ethylene system polymer of this invention, and other thermoplastics, it is desirable the 2 - 500 weight section and to mix other thermoplastics at a rate of the 3 - 300 weight section preferably to the ethylene system polymer 100 weight section of this invention.

[0014] Next, about the manufacture approach of the ethylene system polymer of this invention, that what is necessary is just the approach by which the ethylene system polymer which has said description is obtained, it is not restricted especially but various approaches can be used. The method of performing especially copolymerization with the monomer which has homopolymerization of ethylene, or ethylene and other ethylene nature unsaturated bonds using what contains (A) transition-metals compound and (B) aluminum oxy compound as an indispensable component as a catalyst for polymerizations is advantageous. As a transition-metals compound of the above-mentioned (A) component, it is a general formula (I).

CpMLX-1 ... (I)

It comes out and what is expressed is used preferably.

[0015] In the above-mentioned general formula (I), M shows the metallic element of the 3-10th groups of the periodic table, or a lanthanoids sequence. the ring compound radical of the carbon numbers 5-30 which have the cyclopentadienyl or the permutation cyclopentadienyl frame which configures Cp by pi bonding in M and an eta5-joint format -- being shown -- L -- a sigma bond -- this -- sigma ligand configured in M is shown. When there is two or more L, even if L is the same each, it may differ. this -- sigma -- a ligand -- \*\*\*\*\* -- for example -- R -- ' -- OR -- ' -- SR -- ' -- SO -- three -- R -- ' -- NR'R' -- ' -- ' -- NO -- two -- a halogen -- an atom -- one -- pyrrolyl -- a radical -- and -- one -- pyrrolidinyl -- a radical -- desirable -- it can mention. Here, R' and R'' show the hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, respectively, and in NR'R'', even if R' and R'' are mutually the same, they may differ. Although you may differ even if each ligand is the same when there are two or more these sigma ligands, it is desirable that those at least two are the same. And it is more desirable that two of sigma ligands or three are OR' or NR'R''. Furthermore, from a copolymeric point, it is desirable that it is especially two or OR' with three [ same ] of sigma ligand. Moreover, x shows the valence of M.

[0016] The number of the radicals which consist of a ring compound of the carbon numbers 5-30 which have the cyclopentadienyl or the permutation cyclopentadienyl frame configured by pi bonding in the aforementioned M and an eta5-joint format is one, and even if the substituents on a permutation cyclopentadienyl frame join together mutually and they form new cyclic structure, they do not interfere. That is, the radical which has an indenyl frame, a permutation indenyl frame, a fluorenyl frame, and a permutation fluorenyl frame is also included by this ring compound radical. Moreover, in aforementioned R' and R'', an alkyl group, a cycloalkyl radical, an aryl group, an aralkyl radical, etc. are mentioned as a hydrocarbon group of carbon numbers 1-20, for example. as an alkyl group -- a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, an isopropyl group, n-butyl, an isobutyl radical, sec-butyl, t-butyl, a pentyl radical, a hexyl group, an octyl radical, a decyl group, the dodecyl, etc. -- as a cycloalkyl radical, a phenyl group, a tolyl group, etc. can be mentioned as an aryl group, and a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, etc. can be mentioned for benzyl, a phenethyl radical, etc. as an aralkyl radical, for example. Moreover, as an example of OR', aryloxy radicals, such as alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy radical, n-propoxy group, an isopropoxy group, an n-butoxy radical, an iso butoxy radical, a sec-butoxy radical, a t-butoxy radical, a pentoxy radical, a HEKISOKISHI radical, an octoxy radical, and a cyclohexoxy radical, and a phenoxy group, etc. can be mentioned. Moreover, as an example of SR', a methylthio radical, an ethyl thio radical, a cyclohexyl thio radical, a phenylthio radical, etc. can be mentioned. And as an example of SO3 R', aryl sulfonyl groups, such as alkyl sulfonyl groups, such as a methane sulfonyl group, an ethane sulfonyl group, n-propane sulfonyl group, an isopropanal pan sulfonyl group, n-butane sulfonyl group, a sec-butane sulfonyl group, t-butane sulfonyl group, and an isobutane sulfonyl group, and a benzenesulphonyl radical, etc. can be mentioned. Furthermore, as an example of NR'R'', a dimethylamino radical, a

diethylamino radical, the JI (n-propyl) amino group, a diisopropylamino radical, the JI (n-butyl) amino group, the diisobutyl amino group, the JI (sec-butyl) amino group, the JI (t-butyl) amino group, the dipentyl amino group, the dihexyl amino group, a dioctylamino radical, a diphenylamino radical, a dibenzylamino radical, etc. can be mentioned. Moreover, chlorine, a bromine, and iodine can be mentioned as a halogen atom.

[0017] As a transition-metals compound expressed with said general formula (I) For example Cyclopentadienyl-titanium-trimethyl; Cyclopentadienyl-titanium-triethyl; Cyclopentadienyl CHITANTORI (n-propyl); -- cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropyl; -- cyclopentadienyl-titanium-tri(n-butyl); -- cyclopentadienyl-titanium-tri-isobutyl; -- cyclopentadienyl-titanium-tri(sec-butyl); -- cyclopentadienyl CHITANTORI ; (t-butyl) Methylcyclopentadienyl-titanium-trimethyl; 1,2-dimethylcyclopentadienyl-titanium-trimethyl; 1,2,4-trimethylcyclopentadienyl-titanium-trimethyl; 1, 2, 3, 4-tetramethyl-cyclopentadienyl-titanium-trimethyl; pentamethyl-cyclopentadienyl-titanium-trimethyl; pentamethyl cyclopentadienyl titanium triethyl; Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI (n-propyl); -- pentamethylcyclopentadienyl-titanium-tri-isopropyl; -- pentamethyl-cyclopentadienyl-titanium-tri(n-butyl); -- pentamethylcyclopentadienyl-titanium-tri-isobutyl; -- pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (sec-butyl) Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (t-butyl) Cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; -- cyclopentadienyl CHITANTORI (n-propoxide); -- cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; -- methylcyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; -- Cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; (n-butyl) Dimethylcyclopentadienyl titanium trimethoxide; dimethylcyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; -- dimethylcyclopentadienyl CHITANTORI(n-propoxide); -- dimethyl cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- dimethylcyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; -- JI Cyclopentadienyl titanium trimethoxide; JI (t-butyl) Cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; JI (t-butyl) Cyclopentadienyl CHITANTORI (t-butyl) ; JI (n-propoxide) (t-butyl) cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- JI (t-butyl) cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; -- screw (dimethylsilyl) cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; -- screw (dimethylsilyl) cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide ; A screw Cyclopentadienyl CHITANTORI (Dimethylsilyl) ; A screw (n-propoxide) (Dimethylsilyl) cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- screw (dimethylsilyl) cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; -- trimethylcyclopentadienyl titanium trimethoxide; -- trimethylcyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; -- Trimethylcyclopentadienyl CHITANTORI (n-propoxide); trimethyl cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- trimethylcyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; -- triethyl-cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; -- [screw (dimethylsilyl) -- Methyl] cyclopentadienyl titanium trimethoxide; [JI (t-butyl, methyl)] cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; -- tetramethylcyclopentadienyl titanium trimethoxide; -- tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; -- tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (n-propoxide) tetramethyl cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI(n-butoxide); -- tetramethylcyclopentadienyl titanium TORIISO butoxide; -- tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (sec-butoxide) Tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (t-butoxide) Tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [Tetramethyl one and 4-methoxyphenyl] Cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [tetramethyl and 4-methoxyphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [tetramethyl and 4-methoxyphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI ; (n-propoxide) [tetramethyl, 4-methoxyphenyl] cyclopentadienyl titanium tri-isopropoxide; [Tetramethyl and 4-methoxyphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and 4-methylphenyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [tetramethyl, 4-methylphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [tetramethyl and 4-methylphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI(n-propoxide); [tetramethyl and 4-methylphenyl] cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; [Tetramethyl one and 4-methylphenyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and benzyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [tetramethyl and benzyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl one and benzyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI ; (n-propoxide) [Tetramethyl one and benzyl] Cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; [tetramethyl and benzyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and 2-methoxyphenyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [Tetramethyl one and 2-methoxyphenyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [tetramethyl and 2-methoxyphenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and ethyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [Tetramethyl one and ethyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [tetramethyl and ethyl] cyclopentadienyl CHITANTORI(n-propoxide); [tetramethyl and ethyl] cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; [Tetramethyl one and ethyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and n-butyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [tetramethyl and n-butyl] cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [Tetramethyl one and n-butyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI ; (n-propoxide) [Tetramethyl one and n-butyl] Cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; [tetramethyl and n-butyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and phenyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [Tetramethyl one and phenyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; [tetramethyl and phenyl] cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; [tetramethyl and dimethylsilyl] cyclopentadienyl-titanium-trimethoxide; [Tetramethyl one and dimethylsilyl] Cyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; pentamethylcyclopentadienyl titanium trimethoxide; pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ethoxide; pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (n-propoxide) pentamethyl cyclopentadienyl-titanium-tri-isopropoxide; -- pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI(n-butoxide); -- pentamethylcyclopentadienyl titanium TORIISO butoxide; -- pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (sec-butoxide) Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (t-butoxide) Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (Cyclo HEKISOKISHIDO) Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI phenoxide; Cyclopentadienyl titanium tribenzyl; indenyl titanium trimethoxide; -- indenyl CHITANTORI ethoxide; -- indenyl titanium trimethyl; -- indenyl titanium tribenzyl; -- cyclopentadienyl CHITANTORI(methane sulfonyl); -- trimethylcyclopentadienyl titanium ; (TORIBENZEN sulfonyl)



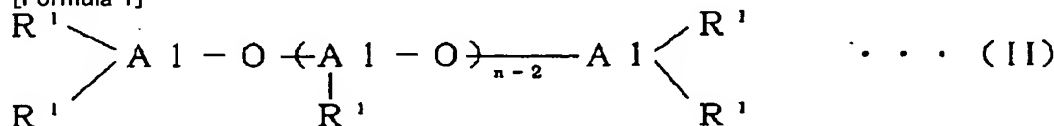
Tetramethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; (Ethane sulfonyl) Pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI ; Cyclopentadienyl titanium tris (Methane sulfonyl) (Dimethylamine); — trimethylcyclopentadienyl titanium tris (dimethylamine); — pentamethylcyclopentadienyl titanium tris (dibenzylamine); — cyclopentadienyl CHITANTORI (nitroglycerine); — pentamethylcyclopentadienyl CHITANTORI (Nitroglycerine) etc. — the compound which permuted [ chromium / a zirconium, a hafnium, ] the titanium in these compounds by the metallic element of the 8-10th groups of the periodic table and a lanthanoids sequence further is mentioned to a list.

[0018] Furthermore cyclopentadienyl titanium dimethyl MONOKURORIDO; — cyclopentadienyl titanium monoethyl dichloride; — cyclopentadienyl CHITANJI (n-propyl) mono-chloride; — cyclopentadienyl titanium diisopropyl MONOKURORIDO; — cyclopentadienyl CHITANJI Mono-chloride; (n-butyl) Cyclopentadienyl titanium diisobutyl MONOKURORIDO; Cyclopentadienyl CHITANJI Mono-chloride; (sec-butyl) Cyclopentadienyl CHITANJI Mono-chloride; (t-butyl) 1, 2-dimethylcyclopentadienyl titanium dimethyl MONOKURORIDO; 1, 2, 4-trimethylcyclopentadienyl titanium dimethyl MONOKURORIDO; 1, 2 and 3, and 4-tetramethylcyclopentadienyl titanium dimethyl MONOKURORIDO; Pentamethylcyclopentadienyl titanium dimethyl MONOKURORIDO; Cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; Cyclopentadienyl titanium JIKUROROMONO ethoxide; Cyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI ; (n-propoxide) Cyclopentadienyl titanium monochloro diisopropoxide; cyclopentadienyl titanium monochloro diphenoxide; — dimethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — dimethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIETOKISHIDO; — dimethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI (n-propoxide); dimethylcyclopentadienyl titanium monochloro diisopropoxide; — dimethylcyclopentadienyl titanium monochloro diphenoxide; — JI (t-butyl) cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — a screw (Dimethylsilyl) cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — trimethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — trimethylcyclopentadienyl titanium monochloro diphenoxide; — a triethyl cyclopentadienyl CHITAMMONOKUROROJI methoxide ; [screw (dimethylsilyl), Methyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; tetramethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — tetramethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI (n-butoxide); — tetramethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIISO butoxide; — tetramethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI ; (sec-butoxide) Tetramethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI ; (t-butoxide) [tetramethyl, 4-methoxyphenyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; [Tetramethyl and 4-methylphenyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; [tetramethyl and benzyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; cyclopentadienyl titanium monochloro diphenoxide; [2[ tetramethyl one and ]-methoxyphenyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; [tetramethyl one and ethyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; [tetramethyl one and benzyl] — [tetramethyl one and ethyl] — cyclopentadienyl titanium monochloro JIETOKISHIDO; [tetramethyl and n-butyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIETOKISHIDO; [tetramethyl and n-butyl] cyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI ; (n-propoxide) [Tetramethyl one and n-butyl] Cyclopentadienyl titanium monochloro diisopropoxide; [tetramethyl and phenyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; [tetramethyl and dimethylsilyl] cyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; pentamethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — pentamethylcyclopentadienyl titanium monochloro JIETOKISHIDO; — pentamethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI (cyclo HEKISOKISHIDO); — pentamethylcyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI Phenoxide; indenyl titanium monochloro JIMETOKISHIDO; — cyclopentadienyl titanium mono-KUROROJI (methane sulfonyl); — pentamethylcyclopentadienyl titanium monochloro screw (diethylamine); — pentamethylcyclopentadienyl titanium monochloro screw [JI (n-butyl) The compound which permuted [ chromium / a zirconium, a hafnium, ] the titanium in these compounds by the metallic element of the 8-10th groups of the periodic table and a lanthanoids sequence further is mentioned to lists, such as amine].

[0019] In the catalyst for polymerizations of this invention, one sort of transition-metals compounds of the above-mentioned (A) component may be used, and may be used combining two or more sorts. As an aluminum oxy compound used as a (B) component in the catalyst for polymerizations in this invention, it is a general formula (II).

[0020]

[Formula 1]



[0021] The chain-like aluminoxane come out of and expressed, and a general formula (III) [0022]

[Formula 2]



[0023] It can come out and the annular aluminoxane expressed can be mentioned preferably. the above-mentioned general formula (II) — and (III) — setting — R1 carbon numbers 1-20 — desirable — hydrocarbon groups, such as an alkyl group of 1-12, an alkenyl radical, an aryl group, and an arylated alkyl radical, — being shown — n and p — respectively — 3-50 — the integer of 7-40 is shown preferably. Moreover, two or more R1 which exists in



intramolecular You may differ, even if the same. What is necessary is for there to be especially no limitation about the means, and just to make it react according to a well-known approach, although the method of contacting alkylaluminum and condensing agents, such as water, is mentioned as a manufacturing method of said aluminosilane. For example, there is an approach to which dissolve \*\* organoaluminum compound in the organic solvent, make trialkylaluminum react to the approach and \*\* tetra-ARUKIRUJI aluminosilane to which the water of adsorption of the water of crystallization and the inorganic substance which are contained in the approach of contacting this in water, \*\* metal salt, etc., or the organic substance is made to react with an organoaluminum compound, and water is made to react further. One sort of aluminum oxy compounds of this (B) component may be used, and may be used combining two or more sorts. The catalyst for polymerizations in this invention may contain an organoaluminum compound as a (C) component by request with the above-mentioned (A) component and the (B) component. Here, as an organoaluminum compound of the (C) component, it is general formula (IV)  $R_2rAlQ_3-r$ . ...  $R_2$  shows the alkyl group of carbon numbers 1-10 among (IV) [type, Q shows a hydrogen atom, the alkoxy group of carbon numbers 1-20, the aryl group of carbon numbers 6-20, or a halogen atom, and r is the integer of 1-3. ] It comes out and the compound expressed is used.

[0024] Said general formula (IV) As an example of the compound shown, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropyl aluminum, triisobutylaluminum, dimethyl aluminum chloride, a diethylaluminum chloride, methyl aluminum dichloride, ethyl aluminum dichloride, a dimethyl aluminum fluoride, a diisobutyl aluminum hydride, a diethyl aluminum hydride, ethylaluminum sesquichloride, etc. are mentioned. In these, trimethylaluminum, triethylaluminum, and tributyl aluminum are especially suitable from points, such as catalytic activity and an ease of acquisition. One sort of organoaluminum compounds of this (C) component may be used, and may be used combining two or more sorts.

[0025] About the operating rate of the catalyst component (aforementioned [ A ]) and (B) catalyst component in the catalyst for polymerizations used for this invention, when the metal atom of the (A) component is titanium, it is advantageous 2-1,000, and that (B) component / (A) component mole ratio chooses so that it may become the range of 5-200 preferably. Moreover, when the metal atoms of the (A) component are a zirconium except titanium, a hafnium, etc., it is advantageous 10-1,000, and that (B) component / (A) component mole ratio chooses so that it may become the range of 20-500 preferably. Furthermore, when using (C) catalyst component, it is desirable 0.01-100, and for (C) component / (A) component mole ratio to use the (C) component so that it may become the range of 0.1-50 preferably. Although the polymerization activity per transition metals can be raised by using this (C) catalyst component, if many [ not much ], while an organoaluminum compound will become useless, it remains so much in a polymer and is not desirable. In the approach of this invention, even if there are few catalyst components, a kind can be supported and used for the inorganic support and the organic support of the shape of a solid-state insoluble to for example, a hydrocarbon system solvent. as inorganic support —  $SiO_2$ , aluminum  $2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_3$ , and  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $BaO$  and  $ThO_2$  such mixture, for example, a silica alumina, a zeolite, a ferrite, sepiolite, glass fiber, etc. — further —  $MgCl_2 \cdot Mg(OC_2H_5)_2$  etc. — a magnesium compound etc. is mentioned.

[0026] On the other hand, as organic support, polymers, such as a polystyrene and styrene-divinylbenzene copolymer, polyethylene, polypropylene, permutation polystyrene, and polyarylate, starch, carbon, etc. are mentioned, for example. In addition, in a vapor-phase-polymerization method etc., it is not limited to especially a hydrocarbon system solvent by insoluble support. the inside of such support — especially —  $MgCl_2 \cdot Mg(OC_2H_5)_2$ ,  $SiO_2$ , and aluminum  $2O_3$  etc. — it is suitable. The mean particle diameter of support has the range more preferably desirable [ moreover, ] of 20-100 micrometers 10-200 micrometers preferably 1-300 micrometers. About polymerization conditions, the higher one in the range in which catalytic activity is not spoiled of polymerization temperature is desirable, and -50-200 degrees C is -100-300 degrees C usually more preferably chosen in 10-180 degrees C. moreover, the polymerization pressure force — ordinary pressure -150 kg/cm<sup>2</sup> G — the range of ordinary pressure -100 kg/cm<sup>2</sup> G is preferably good.

[0027] About a polymerization method, there is especially no limit and it may use which approaches, such as a slurry polymerization method, a vapor-phase-polymerization method, a bulk-polymerization method, a solution polymerization method, and a suspension-polymerization method. When using a polymerization solvent, halogenated hydrocarbon, such as aliphatic hydrocarbon, such as alicyclic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, a xylene, and ethylbenzene, a cyclopentane, a cyclohexane, and a methylcyclohexane, a pentane, a hexane, a heptane, and an octane, chloroform, and dichloromethane, etc. can be used. These solvents may use a kind independently and may combine two or more sorts of things. Moreover, monomers, such as an alpha olefin, may be used as a solvent. In addition, a non-solvent can perform depending on a polymerization method.

[0028] Moreover, when carrying out copolymerization of ethylene and other monomers, the preparation rate of each monomer is suitably chosen according to a desired resin consistency. Furthermore, as the accommodation approach of the molecular weight of a polymer, selection of the amount of the chain transfer agents used, such as hydrogen, the class of each catalyst component, the amount used, polymerization temperature, and an ethylene pressure etc. is mentioned. for example, the operating rate of a monomer and the catalyst for polymerizations — a monomer / (A) catalyst component mole ratio — usually — ten to  $1 \times 10^7$  — desirable — 100 to  $1 \times 10^6$  It is chosen so that it may become the range.

[0029]

[Example] Next, although an example explains this invention in more detail, this invention is not limited at all by these examples. In addition, the physical properties of an ethylene system polymer were measured according to the approach indicated in the specification text.

200ml (toluene solution) of Albemarle methyl aluminosilane was put into the glass container of 500ml of content

volume in which example 1 (1) methyl aluminoxane carried out the preparation nitrogen purge, and stirring was continued for 80 hours, circulating the nitrogen gas containing the water of the minute amount obtained by circulating nitrogen gas in the water in the glass container of 100ml of inner capacity. The amount of the water which the reaction computed from weight reduction of water took was 24-mol % to the aluminum atom of methyl ARUNOKISAN.

(2) To the autoclave made from proof-pressure stainless steel of 1l. of manufacture inner capacity of ethylene / octene -1 copolymer, they are 390ml of dehydration toluene, and dehydration octene under a nitrogen air current. - 1 Methyl aluminoxane 1 millimol (aluminum atom conversion) prepared by 10ml and the above (1) was supplied, and the temperature up was carried out to 60 degrees C in the state of stirring. After holding for 5 minutes in this condition, pentamethylcyclopentadienyl titanium [Cp\* trimethoxide (OMe) Ti 3] 10 micromole was added, and the temperature up was carried out to 65 degrees C. Subsequently then, G installation of 0.5kg/cm<sup>2</sup> of hydrogen being done with a manometer, and introducing 4kg/cm<sup>2</sup> of ethylene by the 1 constant pressure of G with a manometer was continued for 60 minutes. After polymerization reaction termination, depressuring was carried out, the polymer was reprecipitated to the methanol and filtration recovered it. Subsequently, 37.8g of polymers was obtained by carrying out reduced pressure drying.

[0030] (3) ethylene / octene -1 copolymer obtained by the evaluation above (2) of ethylene / octene -1 copolymer — a resin consistency (d) — 909kg/m<sup>3</sup> it is — for the weight average molecular weight (Mw) of the polyethylene conversion measured by the GPC method, 85,000 and number average molecular weight (Mn) were [ 35,900 and molecular-weight-distribution Mw/Mn ] 2.37. moreover, the activation energy ( $\Delta E_a$ ) of a melting flow — 40.2 kJ (s)/a mol (9.6kcal/(mol)) and a die swell ratio (DR) — 1.72 and \*\*\*\* impact strength (Eimp) — 1410 kJ/m<sup>2</sup> it was .

[0031] In example 2 example 1, the copolymer was manufactured like the example 1 after supplying the dehydration octene -1 except having added 5-vinyl norbornene 0.2 millimol. 28.4g of polymers was obtained after reduced-pressure-drying termination. The physical-properties evaluation result of this copolymer is shown in the 1st table. In example of comparison 1 example 1, Albemarle methyl aluminoxane (toluene solution) was used for the polymerization as it was, and the copolymer was manufactured like the example 1 except having made the ethylene partial pressure of polymerization reaction time to G, and having made 8kg/cm<sup>2</sup> of reaction time into 120 minutes. 18.4g of polymers was obtained after reduced-pressure-drying termination. The physical-properties evaluation result of this copolymer is shown in the 1st table.

To the autoclave made from proof-pressure stainless steel of 1l. of example of comparison 2 inner capacity, they are 300ml of dehydration-under nitrogen air current toluene, and dehydration octene. - 1 Methyl aluminoxane 2 millimol (aluminum atom conversion) prepared by 100ml and example 1-(1) was supplied, and the temperature up was carried out to 60 degrees C in the state of stirring. After holding for 5 minutes in this condition, dicyclopentadienyl zirconium dichloride (Cp<sub>2</sub> ZrCl<sub>2</sub>) 1.0 micromole was added, and the temperature up was carried out to 80 degrees C. Then, introducing 8kg/cm<sup>2</sup> of ethylene by the 1 constant pressure of G with a pressure gage was continued for 30 minutes. After polymerization reaction termination, depressuring was carried out, the polymer was reprecipitated to the methanol and filtration recovered it. 42.5g of polymers was obtained after reduced-pressure-drying termination. The physical-properties evaluation result of this copolymer is shown in the 1st table.

[0032]

[Table 1]

第1表-1

	密度 ( $d$ ) (kg/m <sup>3</sup> )	重量平均分子量 (Mw)	分子量分布 (Mw/Mn)
実施例 1	909	85000	2.37
実施例 2	904	105700	2.18
比較例 1	934	78400	6.62
比較例 2	912	78200	2.10

[0033]

[Table 2]

第1表-2

	溶融流動の 活性化エネルギー ( $\Delta E_a$ ) (kJ/モル)	ダイスウエル比 ( $D_s$ )	引張衝撃強度 ( $E_{imp}$ ) (kJ/m <sup>2</sup> )
実施例 1	40.2	1.72	1410
実施例 2	42.7	1.66	1630
比較例 1	30.1	1.23	460
比較例 2	28.2	1.11	1060

[0034]

[Effect of the Invention] While the ethylene system polymer of this invention is the homopolymer or copolymer of ethylene, and its melting fluidity is high and excelling in shaping stability (die swell ratio), it has good machine physical properties (\*\*\*\* impact strength etc.), and fabrication is suitably used in the field of the difficult blow molding or cast shaping in conventional L-LDPE. Moreover, since the blend of LDPE etc. is unnecessary, the mold goods which have high physical properties are obtained, and simplification of a process is possible, and it is advantageous also in a cost side.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-319313

(43) 公開日 平成8年(1996)12月3日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 10/02	M J F		C 0 8 F 10/02	M J F

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平7-127933	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)5月26日	(72) 発明者	巽 富美男 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	神沢 貢 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(72) 発明者	町田 修司 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 エチレン系重合体

(57) 【要約】

【目的】 熔融流動性が高く、成形安定性に優れるとともに、良好な機械物性を有するエチレン系重合体を提供すること。

【構成】 エチレンの単独重合体又は共重合体であつて、(イ) G P C法によって測定された重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) が3, 000~1, 000, 000、(ロ) 密度が850~970 kg/m<sup>3</sup>、(ハ) 熔融流動の活性化エネルギー (ΔE<sub>a</sub>) が31~84 kJ/モルであり、かつ (ニ) G P C法によって測定した重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) と数平均分子量 (M<sub>n</sub>) との比M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> と、ダイスウエル比 (D<sub>R</sub>) との関係が、式  
$$D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.20$$
  
を満たすエチレン系重合体である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンの単独重合体又はエチレンと他のエチレン性不飽和結合を有する単量体の少なくとも一種との共重合体において、(イ) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )が3,000~1,000,000の範囲にあること、(ロ) 樹脂密度( $d$ )が850~970 kg/m<sup>3</sup>の範囲にあること、(ハ) 熔融流動の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が31~84 kJ/モルの範囲にあること、及び(ニ) GPC法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比 $M_w/M_n$ と、ダイスウエル比( $D_R$ )との関係が、式 $D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.20$ を満たすことを特徴とするエチレン系重合体。

【請求項2】 引張衝撃強度( $E_{imp}$  [kJ/m<sup>2</sup>])とダイスウエル比( $D_R$ )との関係が、式 $\log E_{imp} \geq -1.2 \times D_R + 5.0$ を満たす請求項1記載のエチレン系重合体。

【請求項3】 エチレン性不飽和結合を有する単量体が、炭素数3~20の $\alpha$ -オレフィン類、スチレン類、環状オレフィン類及びジオレフィン類の中から選ばれた少なくとも一種である請求項1記載のエチレン系重合体。

【請求項4】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比 $M_w/M_n$ が1.5~4の範囲にある請求項1記載のエチレン系重合体。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエチレン系重合体に関し、さらに詳しくは、熔融流動性が高く、成形安定性(ダイスウエル比)に優れるとともに、良好な機械物性(引張衝撃強度など)を有するエチレンの単独重合体又は共重合体に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】 従来、ポリエチレンやエチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体などのエチレン系重合体は、汎用樹脂として多くの分野において幅広く用いられている。しかしながら、このエチレン系重合体は、以下(1)~(3)に示すような問題点を有している。すなわち、(1) 線状低密度ポリエチレン(L-LDPE)及び高密度ポリエチレン(HDPE)は、熔融流動の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が小さく、低密度ポリエチレン(LDPE)と比較して樹脂流動性が低いために成形性に劣り、特に高分子量体の成形性が顕著に劣る。また、同様に熔融状態でのダイスウエル比が小さく、LDPEと比較して成形安定性に劣る。(2) LDPEは良好な成形加工特性を示すが、機械物性がL-LDPEやHDPE

と比較して劣る。(3) 近年、均一系メタロセン系触媒が開発され、このものはオレフィン間の共重合性に優れ、得られる重合体の分子量分布が狭く、かつ従来のバナジウム系触媒と比較して極めて高い触媒活性を示すことが明らかになってきた。しかし、一方でこのメタロセン系触媒で得られた重合体は、その分子量分布が狭いために、成形加工特性に問題が多く、ブロー成形、インフレーション成形、キャスト成形などの際には制限を免れない。

【0003】 このような問題を解決するために、長鎖分岐を導入したオレフィン系重合体が種々開示されている。例えば(1)  $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエン、環式エンドメチレン系ジエンを用いた長鎖分岐を有するオレフィン系共重合体(特開昭47-34981号公報)、(2) 非共役ジエンとオレフィンとを共重合させる際、重合を2段階で行い、高分子量体部の非共役ジエン含有量が、低分子量体部のそれより多い共重合体の製造方法(特開昭59-56412号公報)、(3) メタロセン/アルミノキサン系触媒を用いた、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン/1,5-ヘキサジエン共重合体(特表平1-501555号公報)、(4) 0価又は二価のニッケル化合物と特定のアミノビス(イミノ)化合物を触媒とし、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジエンをエチレンと共重合することにより、長鎖分岐を導入する方法(特開平2-261809号公報)、(5) 上記(4)と同一の触媒成分を用い、エチレンのみを重合することによって得られる短鎖分岐、長鎖分岐の双方を含むポリエチレン(特開平3-277610号公報)などが開示されている。しかしながら、上記(1)の共重合体においては、ジエン成分が長鎖分岐の形成に関与すると同時に、架橋反応を併発し、フィルム成形時にゲルが発生したり、また熔融特性が逆に低下し、制御範囲が極端に狭い上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく物性低下などの問題がある。(2)の共重合体の製造方法においては、高分子量成分に長鎖分岐を導入するために、架橋による分子量の増大が著しく、不溶不融化やゲル化を併発するおそれがあり、制御範囲がせまい上、共重合反応性も低く、低分子量体の生成に基づく物性低下などの問題がある。また、(3)の共重合体においては、分子量分布が狭く、ブロー成形やフィルム成形などに対して不利である上、1,5-ヘキサジエンの環化反応の進行によって分岐点を形成するための有効モノマー濃度が低いなどの欠点がある。さらに、(4)の長鎖分岐を導入する方法はゲルの発生や物性の制御範囲がせまいなどの問題を有している。また、(5)のポリエチレンは、エチル分岐、ブチル分岐を全く含まない重合体であり、物性の制御、例えば密度の制御をメチル分岐で行うため、機械物性が低下しやすいなどの問題点を有している。

【0004】 また、共重合方法により加工特性を付与したエチレン系重合体の製造方法、例えば予備重合により

高分子量体 ( $[\eta] = 10 \sim 20$  デシリットル/g) を製造したのち、本重合によってエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造する方法が開示されている(特開平4-55410号公報など)。しかしながら、この方法においては、得られる共重合体の熔融特性を変化させ、熔融張力を増加させる効果を示すものの、フィルムゲルが発生しやすいという欠点がある。さらに、メタロセン系触媒を用いたエチレン系重合体やその製造方法、例えば

(1) 拘束幾何型触媒を用いてエチレン系重合体を製造する方法及びそれによって得られるエチレン系共重合体(特開平3-163088号公報、WO93/08221号公報)、(2) 多孔質無機酸化物(アルミニウム化合物)を担体として用いた、担持メタロセン触媒によるポリオレフィンの製造方法(特開平4-100808号公報)、(3) 特定のハフニウム系触媒によって、エチレンと $\alpha$ -オレフィンとから誘導される分子量分布が狭く、熔融流動特性を向上させたエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体(特開平2-276807号公報)が開示されている。しかしながら、上記(1)の技術においては、得られるエチレン系共重合体が分子量分布及び組成分布共に狭いものであり、この両方を個別に制御することができない。さらに、このエチレン系共重合体には、長鎖分岐が存在し、加工特性、すなわち熔融流動特性に優れる旨の記載があるが、まだ不十分であり、他の重要な加工特性、とりわけ成形安定性(スウェル比、熔融張力など)に関する具体的な記述もない。また、上記

(2)の製造方法においては、得られるエチレンと $\alpha$ -オレフィンとの共重合体はダイスウエル比が大きいとされているが、ここに開示されたエチレン/ブテン-1共重合体の融点に対するダイスウエル比の関係をみると、融点の上昇に伴い、ダイスウエル比が低下することは明らかである。したがって、フィルムやシート成形時に問題となるネックインに関係するダイスウエル比を融点範囲の広い領域で制御した共重合体を提供することはできない。一方、(3)に開示されているものは、 $\alpha$ -オレフィン単位を必須単位として含む共重合体であり、さらに樹脂密度 $0.92 \text{ g/cm}^3$ を超える共重合体は含まれていない。また(1)と同様に分子量分布及び組成分布は狭く、この両方を個別に制御することはできない。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような状況下で、熔融流動性が高く、成形安定性(ダイスウエル比)に優れるとともに、良好な機械物性(引張衝撃強度など)を有するエチレン系重合体を提供することを目的とするものである。

#### 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の性状を有するエチレン系重合体を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、エチレンの単独重合体又はエチレンと他のエチレン性不飽和結合を有する単量体の少なくとも一種と

の共重合体であって、分子量、密度及び熔融流動の活性化エネルギーが特定の範囲にあり、かつ分子量分布とダイスウエル比とが特定の関係にあるものが、その目的に適合しうることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、エチレン単独重合体又はエチレンと他のエチレン性不飽和結合を有する単量体の少なくとも一種との共重合体において、(イ)ゲルパミエーションクロマトグラフィー法

(GPC法)によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )が $3,000 \sim 1,000,000$ の範囲にあること、(ロ)樹脂密度( $d$ )が $850 \sim 970 \text{ kg/m}^3$ の範囲にあること、(ハ)熔融流動の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が $31 \sim 84 \text{ kJ/mol}$ の範囲にあること、及び(ニ)GPC法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比 $M_w/M_n$ と、ダイスウエル( $D_R$ )との関係が、式

$$D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.20$$

を満たすことを特徴とするエチレン系重合体を提供するものである。本発明のエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体又はエチレンと他のエチレン性不飽和結合を有する単量体の少なくとも一種との共重合体である。共重合体において、モノマーとして用いられるエチレン性不飽和結合を有する単量体としては、炭素数 $3 \sim 20$ の $\alpha$ -オレフィン類、スチレン類、環状オレフィン類及びジオレフィン類が好ましく挙げられる。

【0007】上記炭素数 $3 \sim 20$ の $\alpha$ -オレフィンとしては、例えばプロピレン；1-ブテン；1-ペンテン；4-メチル-1-ペンテン；1-ヘキセン；1-オクテン；1-デセン；1-ドデセン；1-テトラデセン；1-ヘキサデセン；1-オクタデセン；1-エイコセンなどが挙げられる。スチレン類としては、例えばスチレンや $\alpha$ -メチルスチレンをはじめ、p-メチルスチレン；o-メチルスチレン；m-メチルスチレン；2,4-ジメチルスチレン；2,6-ジメチルスチレン；3,5-ジメチルスチレン；p-tert-ブチルスチレンなどのアルキルスチレン、p-クロロスチレン；o-クロロスチレン；m-クロロスチレン；p-プロモスチレン；o-プロモスチレン；m-プロモスチレン；p-フルオロスチレン；o-フルオロスチレン；m-フルオロスチレン；o-メチル-p-フルオロスチレンなどのハロゲン化スチレン、4-ビニルビフェニル；3-ビニルビフェニル；2-ビニルビフェニルなどのビニルフェニル類、1-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(4-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(3-ビニルフェニル)-ナフタレン；1-(2-ビニルフェニル)-ナフタレン；2-(2-ビニルフェニル)-ナフタレンなどのビニルフェニルナフタレン類などが挙げられる。また、環状オレフィン類としては、炭素数 $3 \sim 20$ のもの

が好ましく、具体的には、シクロペンテン；シクロヘキセン；ノルボルネン；1-メチルノルボルネン；5-メチルノルボルネン；7-メチルノルボルネン；5, 6-ジメチルノルボルネン；5, 5, 6-トリメチルノルボルネン；5-エチルノルボルネン；5-プロピルノルボルネン；5-フェニルノルボルネン；5-ベンジルノルボルネンなどが挙げられる。

【0008】一方、ジオレフィン類としては、 $\alpha$ -オレフィン残基、スチレン残基及び環状オレフィン残基の中から選ばれた少なくとも2個の同種又は異種の残基から形成された化合物及び環状ジエン化合物の中から選ばれた多官能性単量体が好ましく用いられる。このような多官能性単量体としては、例えば直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物、単環脂環式ジエン化合物、多環脂環式ジエン化合物、シクロアルケニル置換アルケン類、芳香族環を有するジエン化合物、一分子中に $\alpha$ -オレフィン残基とスチレン残基を有するジエン化合物などが挙げられる。該直鎖又は分岐の非環式ジエン化合物としては、例えば1, 4-ペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、1, 11-ドデカジエン、2-メチル-1, 4-ペンタジエン、2-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3-エチル-1, 7-オクタジエンなどが挙げられ、単環脂環式ジエン化合物としては、例えば1, 3-シクロペンタジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 5-シクロドデカジエン、1, 2-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサンなどが挙げられる。また、多環脂環式ジエン化合物としては、例えばジシクロペンタジエン、ノルボルナジエン、テトラヒドロインデン、メチルテトラヒドロインデン、ビシクロ-(2, 2, 1)-ヘプター-2, 5-ジエン、5-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、さらにはアルケニル、アルキリデン、シクロアルケニル及びシクロアルキリデンのノルボルネンであって、例えば5-メチル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、5-ブテニルノルボルネン、5-(4-シクロペンテニル)-2-ノルボルネン、5-シクロヘキシリデン-2-ノルボルネンなどが挙げられる。

【0009】さらに、シクロアルケニル置換アルケン類としては、例えばアリルシクロヘキセン、ビニルシクロオクテン、アリルシクロデセン、ビニルシクロドデセンなどが挙げられ、芳香族環を有するジエン化合物としては、例えばp-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジ-(p-ビニルフェニル)メタン、1, 3-ビス(p-ビニルフェニル)プロパン、1, 5-ビス(p-ビニルフェニル)ペンタンなどが挙げられる。一方、一分子中に $\alpha$ -オレフィン残基としてスチレン残基とを有するジエン化合物としては、例え

ばp-(2-プロペニル)スチレン、m-(2-プロペニル)スチレン、p-(3-ブテニル)スチレン、m-(3-ブテニル)スチレン、o-(3-ブテニル)スチレン、p-(4-ペンテニル)スチレン、m-(4-ペンテニル)スチレン、o-(4-ペンテニル)スチレン、p-(7-オクテニル)スチレン、p-(1-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、m-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、o-(2-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(3-メチル-3-ブテニル)スチレン、p-(2-エチル-4-ペンテニル)スチレン、p-(3-ブテニル)- $\alpha$ -メチルスチレン、m-(3-ブテニル)- $\alpha$ -メチルスチレン、o-(3-ブテニル)- $\alpha$ -メチルスチレン、4-ビニル-4'-(3-ブテニル)ビフェニル、4-ビニル-3'-(3-ブテニル)ビフェニル、4-ビニル-4'-(4-ペンテニル)ビフェニル、4-ビニル-2'-(4-ペンテニル)ビフェニル、4-ビニル-4'-(2-メチル-3-ブテニル)ビフェニルなどが挙げられる。

【0010】これらのコモノマーは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。エチレン系共重合体において、上記コモノマー単位の含有量は0.01~45モル%の範囲が好ましく、また、ジオレフィン単位を含有する場合は、このジオレフィン単位の含有量は、通常1モル%以下、好ましくは0.8モル%以下、より好ましくは0.6モル%以下、特に好ましくは0.4モル%以下である。このジオレフィン単位の含有量が1モル%を超えると架橋によるゲル化の問題が生じる場合がある。本発明のエチレン系重合体は、次に示す性状を有することが要求される。まず、(イ)ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量(Mw)が3,000~1,000,000の範囲にあることが必要である。このMwが3,000未満では力学的物性の発現が不充分であり、1,000,000を超えると成形加工性が低下する。力学的物性及び成形加工性の面から、Mwの好ましい範囲は5,000~800,000、より好ましい範囲は7,000~700,000である。また、(ロ)樹脂密度(d)が850~970kg/m<sup>3</sup>の範囲にあることが必要である。この樹脂密度(d)は、コモノマー単位の含有量を増減することにより、上記範囲で任意に制御することができる。なお、この密度は、190℃の温度においてプレスシートを作成し、急冷したものをJIS K-6760に準拠して、23℃の密度勾配管により測定した値である。

【0011】次に、(ハ)溶融流動の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が31~84kJ/mol(7.5~20kcal/mol)の範囲にあることが必要である。この $\Delta E_a$ が31kJ/mol未満では充分な溶融流動性が得られない。溶融流動性の面から、好ましい溶融流動の活性化エ



エネルギー ( $\Delta E_a$ ) は  $33 \sim 79 \text{ kJ/mol}$  ( $8.0 \sim 19 \text{ kcal/mol}$ ) の範囲であり、特に  $36 \sim 75 \text{ kJ/mol}$  ( $8.5 \sim 18 \text{ kcal/mol}$ ) の範囲が好適である。なお、この熔融流動の活性化エネルギー ( $\Delta E_a$ ) は、温度  $150^\circ\text{C}$ 、 $170^\circ\text{C}$ 、 $190^\circ\text{C}$ 、 $210^\circ\text{C}$ 、 $230^\circ\text{C}$  における動的粘弾性の周波数依存性 ( $10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/sec}$ ) を測定し、 $170^\circ\text{C}$  を基準温度として温度-時間換算則を用い、それぞれの温度における  $G'$ 、 $G''$  のシフトファクターと絶対温度の逆数からアレニウスの式により算出した値である。さらに、(二) GPC法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比  $M_w/M_n$  と、ダイスウエル比 ( $D_R$ ) との関係が、式

$$D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.20$$

を満たすことが必要である。この  $D_R$  が  $[0.09 \times (M_w/M_n) + 1.20]$  未満では十分なスウエルが得られず、押出成形時にネックインなどの問題が生じるおそれがある。成形安定性の面から、 $M_w/M_n$  とダイスウエル比 ( $D_R$ ) とが、式

$$2.5 \geq D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.26$$

の関係を満たすのが好ましく、特に式

$$2.0 \geq D_R \geq 0.09 \times (M_w/M_n) + 1.33$$

の関係を満たすのが好ましい。

【0012】ここで、ダイスウエル比 ( $D_R$ ) は、東洋精機製作所製のキャピログラフを用いて、キャピラリーノズル [直径 ( $D_0$ ) =  $1.0 \text{ mm}$ 、長さ ( $L$ ) =  $10.0 \text{ mm}$ 、 $L/D_0 = 10$ 、流入角 =  $90^\circ$ ] より押出速度  $2.0 \text{ mm/分}$  (剪断速度  $24.3 \text{ sec}^{-1}$ )、温度  $190^\circ\text{C}$  の条件で押出して得られたストランドの直径を、キャピラリー出口から  $1 \text{ cm}$  の位置でレーザー光により測定することによって求めた。また、上記  $M_w$  及び  $M_n$  は、装置：ウォーターズ ALC/GPC  $150\text{C}$ 、カラム：TSK HM+GMH  $6 \times 2$ 、流量： $1.0 \text{ ミリリットル/分}$ 、溶媒： $1, 2, 4$ -トリクロロベンゼンの条件でGPC法により求めたポリエチレン換算の値である。さらに、本発明のエチレン系重合体は、引張衝撃強度 ( $E_{\text{imp}}$  [ $\text{kJ/m}^2$ ]) とダイスウエル比 ( $D_R$ ) との関係が式

$$\log E_{\text{imp}} \geq -1.2 \times D_R + 5.0$$

を満たすものが好ましい。 $\log E_{\text{imp}}$  が  $[-1.2 \times D_R + 5.0]$  未満では機械物性が不十分であり、機械物性の面から  $E_{\text{imp}}$  と  $D_R$  との関係が、式

$$\log E_{\text{imp}} \geq -1.2 \times D_R + 5.2$$

を満たすものが特に好適である。なお、この引張衝撃強度 ( $E_{\text{imp}}$ ) は、ASTM D-1822に準拠し、アイゾット試験器に引張衝撃強度測定用の治具を取り付けて測定した値である。また、本発明のエチレン系重合体は、GPC法によって測定したポリエチレン換算の重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) との比  $M_w/M_n$  が  $1.5 \sim 4$  の範囲にあるものが好ましい。この  $M$

$w/M_n$  が  $1.5$  未満では分子量分布が狭すぎて成形加工特性に問題が生じ、 $4$  を超えると機械物性が不十分となる。成形加工特性及び機械物性などの面から、 $M_w/M_n$  のより好ましい範囲は  $1.6 \sim 3.5$  であり、特に  $1.6 \sim 3.3$  の範囲が好適である。

【0013】本発明のエチレン系重合体は、他の熱可塑性樹脂に混合して用いることができる。他の熱可塑性樹脂としては、例えばポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、縮合系高分子重合体、付加重合系高分子重合体などが挙げられる。該ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、高密度ポリエチレン；低密度ポリエチレン；ポリ-3-メチルブテン-1；ポリ-4-メチルペンテン-1；コモノマー成分としてブテン-1；ヘキセン-1；オクテン-1；4-メチルペンテン-1；3-メチルブテン-1などを用いて得られる直鎖状低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン系アイオノマー、ポリプロピレンなどが挙げられる。ポリスチレン系樹脂の具体例としては、汎用ポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、ハイインパクトポリスチレン (ゴム変性) などが挙げられる。縮合系高分子重合体の具体例としては、ポリアセタール樹脂、ポリカーボネート樹脂、ナイロン6、ナイロン6・6などのポリアミド樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。付加重合系高分子重合体としては、例えば極性ビニルモノマーから得られた重合体やジエン系モノマーから得られた重合体、具体的にはポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ジエン鎖を水添したジエン系重合体、さらには熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。本発明のエチレン系重合体と他の熱可塑性樹脂とを混合する場合、本発明のエチレン系重合体  $100$  重量部に対し、他の熱可塑性樹脂を、 $2 \sim 500$  重量部、好ましくは  $3 \sim 300$  重量部の割合で混合するのが望ましい。

【0014】次に、本発明のエチレン系重合体の製造方法については、前記性状を有するエチレン系重合体得られる方法であればよく、特に制限されず、様々な方法を用いることができる。特に、重合用触媒として、

(A) 遷移金属化合物と (B) アルミニウムオキシ化合物とを必須成分として含有するものを用い、エチレンの単独重合又はエチレンと他のエチレン性不飽和結合を有する単量体との共重合を行う方法が有利である。上記

(A) 成分の遷移金属化合物としては、一般式 (I)  $C_p M L_{x-1} \cdots (I)$

で表されるものが好ましく用いられる。

【0015】上記一般式(1)において、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示す。CpはMと $\eta^5$ -結合様式で $\pi$ 結合により配位するシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル骨格を有する炭素数5～30の環状化合物基を示し、Lは $\sigma$ 結合により該Mに配位する $\sigma$ 配位子を示す。Lが複数ある場合、各Lは同一でも異なってもよい。この $\sigma$ 配位子としては、例えば、R', OR', SR', SO<sub>3</sub>R', NR'R'', NO<sub>2</sub>, ハロゲン原子, 1-ピロリル基及び1-ピロリジニル基を好ましく挙げることができる。ここで、R'及びR''は、それぞれ炭素数1～20の炭化水素基を示し、NR'R''において、R'及びR''はたがいに同一でも異なってもよい。この $\sigma$ 配位子が複数ある場合は、各配位子は同一でも異なってもよいが、その少なくとも二つが同じであることが好ましい。そして、 $\sigma$ 配位子の二つあるいは三つがOR'又はNR'R''であることがより好ましい。さらに、共重合性の点からは、 $\sigma$ 配位子の二つあるいは三つが同一のOR'であることが特に好ましい。また、xはMの価数を示す。

【0016】前記のMと $\eta^5$ -結合様式で $\pi$ 結合により配位するシクロペンタジエニル又は置換シクロペンタジエニル骨格を有する炭素数5～30の環状化合物からなる基は、一つであり、また置換シクロペンタジエニル骨格上の置換基同士がたがいに結合して新たな環状構造を形成していても差し支えない。すなわち、インデニル骨格、置換インデニル骨格、フルオレニル骨格、置換フルオレニル骨格を有する基も、該環状化合物基に包含される。また、前記のR'及びR''において、炭素数1～20の炭化水素基としては、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられる。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基などを、シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基やシクロヘキシル基などを、アリール基としては、例えば、フェニル基やトリル基などを、アラルキル基としては、例えば、ベンジル基やフェネチル基などを挙げることができる。また、OR'の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキソキシ基、オクトキシ基、シクロヘキソキシ基などのアルコキシ基、フェノキシ基などのアリーロキシ基などを挙げることができる。また、SR'の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、シクロヘキシルチオ基、フェニルチオ基などを挙げることができる。そして、SO<sub>3</sub>R'の具体例としては、メタンスルホン基、エタ

ンスルホン基、n-プロパンスルホン基、イソプロパンスルホン基、n-ブタンスルホン基、sec-ブタンスルホン基、t-ブタンスルホン基、イソブタンスルホン基などのアルキルスルホン基、ベンゼンスルホン基などのアリールスルホン基などを挙げることができる。さらに、NR'R''の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(n-プロピル)アミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ(n-ブチル)アミノ基、ジイソブチルアミノ基、ジ(sec-ブチル)アミノ基、ジ(t-ブチル)アミノ基、ジペンチルアミノ基、ジヘキシルアミノ基、ジオクチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ジベンジルアミノ基などを挙げることができる。また、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素を挙げることができる。

【0017】前記一般式(1)で表される遷移金属化合物としては、例えば、シクロペンタジエニルチタントリメチル；シクロペンタジエニルチタントリエチル；シクロペンタジエニルチタントリ(n-プロピル)；シクロペンタジエニルチタントリイソプロピル；シクロペンタジエニルチタントリ(n-ブチル)；シクロペンタジエニルチタントリイソブチル；シクロペンタジエニルチタントリ(sec-ブチル)；シクロペンタジエニルチタントリ(t-ブチル)；メチルシクロペンタジエニルチタントリメチル；1, 2-ジメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル；1, 2, 4-トリメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル；1, 2, 3, 4-テトラメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリメチル；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリエチル；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-プロピル)；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロピル；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-ブチル)；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリイソブチル；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(sec-ブチル)；ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ(t-ブチル)；シクロペンタジエニルチタントリメトキシド；シクロペンタジエニルチタントリエトキシド；シクロペンタジエニルチタントリ(n-プロポキシド)；シクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド；シクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；メチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド；(n-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリメトキシド；ジメチルシクロペンタジエニルチタントリメトキシド；ジメチルシクロペンタジエニルチタントリエトキシド；ジメチルシクロペンタジエニルチタントリ(n-プロポキシド)；ジメチルシクロペンタジエニルチタントリイソプロポキシド；ジメチルシクロペンタジエニルチタントリフェノキシド；ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリメトキシド；ジ(t-ブチル)シクロペンタジエニルチタントリエトキ



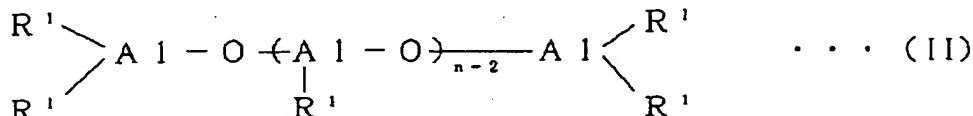
ル) ; ペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ  
(メタンスルホニル) ; シクロペンタジエニルチタント  
リス (ジメチルアミン) ; トリメチルシクロペンタジエ  
ニルチタントリス (ジメチルアミン) ; ペンタメチルシ  
クロペンタジエニルチタントリス (ジベンジルアミ  
ン) ; シクロペンタジエニルチタントリ (ニトロ) ; ペ  
ンタメチルシクロペンタジエニルチタントリ (ニトロ)  
など、並びにこれらの化合物におけるチタンをジルコニ  
ウム、ハフニウム、クロムなど、さらには周期律表第8  
~10族及びランタノイド系列の金属元素に置換した化  
合物が挙げられる。

【0018】さらには、シクロペンタジエニルチタンジ  
メチルモノクロリド ; シクロペンタジエニルチタンモノ  
エチルジクロリド ; シクロペンタジエニルチタンジ (n  
-プロピル) モノクロリド ; シクロペンタジエニルチ  
タンジイソプロピルモノクロリド ; シクロペンタジエニ  
ルチタンジ (n-ブチル) モノクロリド ; シクロペンタジ  
エニルチタンジイソブチルモノクロリド ; シクロペンタ  
ジエニルチタンジ (sec-ブチル) モノクロリド ; シ  
クロペンタジエニルチタンジ (t-ブチル) モノクロリ  
ド ; 1, 2-ジメチルシクロペンタジエニルチタンジメ  
チルモノクロリド ; 1, 2, 4-トリメチルシクロペン  
タジエニルチタンジメチルモノクロリド ; 1, 2, 3,  
4-テトラメチルシクロペンタジエニルチタンジメチル  
モノクロリド ; ペンタメチルシクロペンタジエニルチ  
タンジメチルモノクロリド ; シクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジメトキシド ; シクロペンタジエニルチ  
タンジクロロモノエトキシド ; シクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジ (n-プロポキシド) ; シクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジイソプロポキシド ; シクロペ  
ンタジエニルチタンモノクロロジフェノキシド ; ジメチ  
ルシクロペンタジエニルチタンモノクロロジメトキシ  
ド ; ジメチルシクロペンタジエニルチタンモノクロ  
ロジ (n-プロポキシド) ; ジメチルシクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジイソプロポキシド ; ジメチ  
ルシクロペンタジエニルチタンモノクロロジフェノ  
キシド ; ジ (t-ブチル) シクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジメトキシド ; ビス (ジメチルシリ  
ル) シクロペンタジエニルチタンモノクロロジメト  
キシド ; トリメチルシクロペンタジエニルチタン  
モノクロロジメトキシド ; トリエチルシクロペン  
タジエニルチタンモノクロロジフェノキシド ; ト  
リエチルシクロペンタジエニルチタンモノ  
クロロジメトキシド ; [ビス (ジメチルシリル) , メ  
チル] シクロペンタジエニルチタンモノクロロジメト  
キシド ; テトラメチルシクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジ (n-ブトキシド) ; テトラメチルシ  
クロペンタジエニルチタンモノクロロジイソブト  
キシド ; テトラメチルシクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジ (sec-ブトキシド) ; テトラメチルシ  
クロペンタジエニルチタンモノクロロジ (t-ブトキシ  
ド) ; [テトラメチル, 4-メトキシフェニル] シクロ  
ペンタジエニルチタンモノクロロジメトキシド ; [テ  
トラメチル, 4-メチルフェニル] シクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジメトキシド ; [テトラメチ  
ル, ベンジル] シクロペンタジエニルチタンモノ  
クロロジメトキシド ; [テトラメチル, ベンジル]  
シクロペンタジエニルチタンモノクロロジメトキシ  
ド ; [テトラメチル, ベンジル] シクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジフェノキシド ; [テトラ  
メチル, 2-メトキシフェニル] シクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジメトキシド ; [テトラ  
メチル, エチル] シクロペンタジエニルチタン  
モノクロロジメトキシド ; [テトラメチル, エチ  
ル] シクロペンタジエニルチタンモノクロ  
ロジエトキシド ; [テトラメチル, n-ブチル] シ  
クロペンタジエニルチタンモノクロロジエト  
キシド ; [テトラメチル, n-ブチル] シクロ  
ペンタジエニルチタンモノクロロジ (n-プロ  
ポキシド) ; [テトラメチル, n-ブチル] シ  
クロペンタジエニルチタンモノクロロジイ  
ソプロポキシド ; [テトラメチル, フェニル]  
シクロペンタジエニルチタンモノクロロジ  
メトキシド ; [テトラメチル, ジメチルシリ  
ル] シクロペンタジエニルチタンモノ  
クロロジメトキシド ; ペンタメチルシクロ  
ペンタジエニルチタンモノクロロジメト  
キシド ; ペンタメチルシクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロジエトキシド ; ペ  
ンタメチルシクロペンタジエニルチタン  
モノクロロジ (シクロヘキソキシド) ; ペ  
ンタメチルシクロペンタジエニルチ  
タンモノクロロジフェノキシド ; イン  
デニルチタンモノクロロジメトキシド ; シ  
クロペンタジエニルチタンモノクロ  
ロジ (メタンスルホニル) ; ペンタ  
メチルシクロペンタジエニルチタン  
モノクロロビス (ジエチルアミン)  
 ; ペンタメチルシクロペンタジ  
エニルチタンモノクロロビス [ジ (n-  
ブチル) アミン] など、並びにこれ  
らの化合物におけるチタンをジルコ  
ニウム、ハフニウム、クロムなど、  
さらには周期律表第8~10族及び  
ランタノイド系列の金属元素に置  
換した化合物が挙げられる。

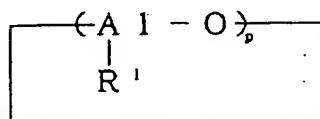
【0019】本発明の重合用触媒においては、上記  
(A) 成分の遷移金属化合物は一種用いてもよく、二種  
以上を組み合わせ用いてもよい。本発明における重合  
用触媒において、(B) 成分として用いられるアルミニ  
ウムオキシ化合物としては、一般式 (11)

【0020】

【化1】

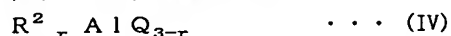


【0021】で表される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (III)



【0023】で表される環状アルミノキサンを好ましく挙げることができる。上記一般式 (II) 及び (III) において、 $R^1$  は炭素数1~20、好ましくは1~12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基などの炭化水素基を示し、 $n$ 及び $p$ は、それぞれ3~50、好ましくは7~40の整数を示す。また、分子内に存在する複数の $R^1$ は同一でも異なってもよい。前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水などの縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②金属塩などに含有されている結晶水、無機物や有機物の吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、③テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、さらに水を反応させる方法などがある。この(B)成分のアルミニウムオキシ化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。本発明における重合用触媒は、上記

(A)成分及び(B)成分と共に、所望により(C)成分として有機アルミニウム化合物を含有するものであってもよい。ここで、(C)成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (IV)



【式中、 $R^2$ は炭素数1~10のアルキル基、 $Q$ は水素原子、炭素数1~20のアルコキシ基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $r$ は1~3の整数である。】で表される化合物が用いられる。

【0024】前記一般式 (IV) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリドなどが挙げられる。これらの中で、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム及びトリブチルアルミニウムが、触媒活性及び入手の容易さなどの点から好適である。この(C)成分の有機アル

【0022】  
【化2】

... (III)

ミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】本発明に用いる重合用触媒における前記

(A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合については、(A)成分の金属原子がチタンである場合には、

(B)成分/(A)成分モル比が2~1, 000、好ましくは5~200の範囲になるように選ぶのが有利である。また、(A)成分の金属原子がチタン以外、例えばジルコニウムやハフニウムなどである場合には、(B)成分/(A)成分モル比が10~1, 000、好ましくは20~500の範囲になるように選ぶのが有利である。さらに、(C)触媒成分を使用する場合には、

(C)成分/(A)成分モル比が0.01~100、好ましくは0.1~50の範囲になるように(C)成分を用いるのが望ましい。この(C)触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。本発明の方法においては、触媒成分の少なくとも一種を、例えば、炭化水素系溶媒に不溶の固体状の無機担体や有機担体に担持して用いることができる。無機担体としては、例えば、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MgO$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $B_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $ZnO$ 、 $BaO$ 、 $ThO_2$ やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト、セピオライト、グラスファイバーなど、さらには $MgCl_2$ や $Mg(O_2C_2H_5)_2$ などのマグネシウム化合物などが挙げられる。

【0026】一方、有機担体としては、例えば、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、置換ポリスチレン、ポリアリレートなどの重合体やスターチ、カーボンなどが挙げられる。なお、気相重合法などにおいては、特に炭化水素系溶媒に不溶である担体に限定されない。これらの担体の中では、特に $MgCl_2$ 、 $Mg(O_2C_2H_5)_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ などが好適である。また、担体の平均粒径は1~300 $\mu m$ 、好ましくは10~200 $\mu m$ 、より好ましくは20~100 $\mu m$ の範囲が望ましい。重合条件については、重合温度は触媒活性が損なわれない範囲で高い方が好ましく、通常-100~300℃、好

ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $10\sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲で選ばれる。また重合圧力は常圧 $\sim 150\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、好ましくは常圧 $\sim 100\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の範囲がよい。

【0027】重合方法については、特に制限はなく、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法などのいずれの方法を用いてもよい。重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素などを用いることができる。これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。また、 $\alpha$ -オレフィンなどのモノマーを溶媒として用いてもよい。なお、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

【0028】また、エチレンと他のモノマーとを共重合させる場合は、各モノマーの仕込み割合は、所望の樹脂密度に応じて、適宜選ばれる。さらに、重合体の分子量の調節方法としては、水素などの連鎖移動剤の使用量、各触媒成分の種類、使用量、重合温度及びエチレン圧力の選択などが挙げられる。例えばモノマーと重合用触媒の使用割合は、モノマー/(A)触媒成分モル比が、通常 $10\sim 1\times 10^7$ 、好ましくは $100\sim 1\times 10^6$ の範囲になるように選ばれる。

#### 【0029】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、エチレン系重合体の物性は明細書本文に記載した方法に従い測定した。

#### 実施例 1

##### (1) メチルアルミノキサンの調製

窒素置換した内容積 $500\text{ ミリリットル}$ のガラス製容器に、アルベマール社製メチルアルミノキサン(トルエン溶液) $200\text{ ミリリットル}$ を入れ、内容量 $100\text{ ミリリットル}$ のガラス製容器中の水に窒素ガスを流通させることにより得られる微量の水を含む窒素ガスを流通させながら、 $80$ 時間攪拌を続けた。水の重量減少から算出した反応に要した水の量はメチルアルノキサンのアルミニウム原子に対し、 $24\text{ モル\%}$ であった。

##### (2) エチレン/オクテン-1 共重合体の製造

内容量 $1\text{ リットル}$ の耐圧ステンレス製オートクレーブに、窒素気流下で脱水トルエン $390\text{ ミリリットル}$ 、脱水オクテン-1  $10\text{ ミリリットル}$ 及び上記(1)で調製したメチルアルミノキサン $1\text{ ミリモル}$ (アルミニウム原子換算)を投入し、攪拌状態で $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。この状態で $5$ 分間保持したのち、ペンタメチルシクロペ

ンタジエニルチタニウムトリメトキシド( $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ ) $10\text{ マイクロモル}$ を添加し、 $65^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。その後、水素を圧力計で $0.5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 導入し、次いでエチレンを圧力計で $4\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の一定圧で $60$ 分間導入し続けた。重合反応終了後、脱圧し、重合体をメタノールに再沈してろ過により回収した。次いで、減圧乾燥することにより重合体 $37.8\text{ g}$ が得られた。

#### 【0030】 (3) エチレン/オクテン-1 共重合体の評価

上記(2)で得られたエチレン/オクテン-1 共重合体は、樹脂密度( $d$ )が $909\text{ kg/m}^3$ であり、GPC法により測定したポリエチレン換算の重量平均分子量

( $M_w$ )が $85,000$ 、数平均分子量( $M_n$ )が $35,900$ 、分子量分布 $M_w/M_n$ が $2.37$ であった。また、溶融流動の活性化エネルギー( $\Delta E_a$ )が $40.2\text{ kJ/mol}$ ( $9.6\text{ kcal/mol}$ )、ダイスウエル比( $D_R$ )が $1.72$ 、引張衝撃強度( $E_{1mp}$ )が $1410\text{ kJ/m}^2$ であった。

#### 【0031】 実施例 2

実施例 1において、脱水オクテン-1 を投入後、5-ビニルノルボルネン $0.2\text{ ミリモル}$ を添加した以外は、実施例 1と同様にして共重合体を製造した。減圧乾燥終了後、重合体 $28.4\text{ g}$ を得た。この共重合体の物性評価結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 1

実施例 1において、アルベマール社製メチルアルミノキサン(トルエン溶液)をそのまま重合に用い、重合反応時のエチレン分圧を $8\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、反応時間を $120$ 分とした以外は、実施例 1と同様にして共重合体を製造した。減圧乾燥終了後、重合体 $18.4\text{ g}$ を得た。この共重合体の物性評価結果を第 1 表に示す。

#### 比較例 2

内容量 $1\text{ リットル}$ の耐圧ステンレス製オートクレーブに、窒素気流下脱水トルエン $300\text{ ミリリットル}$ 、脱水オクテン-1  $100\text{ ミリリットル}$ 及び実施例 1-

(1)で調製したメチルアルミノキサン $2\text{ ミリモル}$ (アルミニウム原子換算)を投入し、攪拌状態で $60^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。この状態で $5$ 分間保持したのち、ジシクロペンタジエニルジルコニウムジクロリド( $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ) $1.0\text{ マイクロモル}$ を添加し、 $80^{\circ}\text{C}$ まで昇温した。その後、エチレンを圧力計で $8\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の一定圧で $30$ 分間導入し続けた。重合反応終了後、脱圧し、重合体をメタノールに再沈してろ過により回収した。減圧乾燥終了後、重合体 $42.5\text{ g}$ を得た。この共重合体の物性評価結果を第 1 表に示す。

#### 【0032】

#### 【表 1】

第1表-1

	密度 ( $d$ ) ( $\text{kg/m}^3$ )	重量平均分子量 ( $M_w$ )	分子量分布 ( $M_w/M_n$ )
実施例1	909	85000	2.37
実施例2	904	105700	2.18
比較例1	934	78400	6.62
比較例2	912	78200	2.10

【0033】

【表2】

第1表-2

	溶融流動の 活性化エネルギー ( $\Delta E_a$ ) ( $\text{kJ/モル}$ )	ダイスウエル比 ( $D_s$ )	引張衝撃強度 ( $E_{1/2}$ ) ( $\text{kJ/m}^2$ )
実施例1	40.2	1.72	1410
実施例2	42.7	1.66	1630
比較例1	30.1	1.23	460
比較例2	28.2	1.11	1060

【0034】

【発明の効果】本発明のエチレン系重合体は、エチレンの単独重合体又は共重合体であって、溶融流動性が高く、成形安定性（ダイスウエル比）に優れるとともに、良好な機械物性（引張衝撃強度など）を有しており、従

来のL-LDPEでは成形加工が困難であった中空成形やキャスト成形の分野において好適に用いられる。また、LDPEなどのブレンドが不要なため、高い物性を有する成形品が得られ、かつプロセスの簡略化が可能でコスト面においても有利である。